

①	Sendungen des Deutschen Patentamtes sind zu richten an: Dr. W itzel & Partner Pat ntanwälte Friedenstraße 10 D-89522 H idenheim	Antrag auf Erteilung eines Patents
		Aktenzeichen (wird vom Deutschen Patentamt vergeben) <div style="font-size: 1.2em;">199 39 771.0</div>
②	Zeichen des Anmelders/Vertreters (max. 20 Stellen) P 14939	Telefon des Anmelders/Vertreters (0 73 21) 9352-0
		Datum 19. Aug. 1999 /sp
③	Der Empfänger in Feld ① ist der <input type="checkbox"/> Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Zustellungsbevollmächtigte <input checked="" type="checkbox"/> Vertreter ggf. Nr. der Allgemeinen Vollmacht	
④	Anmelder SCHOTT GLAS Hattenbergstraße 10 55122 Mainz	Vertreter
⑤	Anmeldercode-Nr. 324361	Vertretercode-Nr. 324361
	Zustelladreibcode-Nr.	ERF
⑥	Bezeichnung der Erfindung (bei Überlänge auf gesondertem Blatt -2 fach) Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen	
⑦	Sonstige Anträge <input type="checkbox"/> Die Anmeldung ist Zusatz zur Patentanmeldung (zum Patent) → <input checked="" type="checkbox"/> Prüfungsantrag - Prüfung der Anmeldung (§ 44 Patentgesetz) <input type="checkbox"/> Recherchenantrag - Ermittlung der öffentlichen Druckschriften ohne Prüfung (§ 43 Patentgesetz) Lieferung von Ablichtungen der ermittelten Druckschriften im <input checked="" type="checkbox"/> Prüfungsverfahren <input type="checkbox"/> Recherchenverfahren <input type="checkbox"/> Aussetzung des Erteilungsbeschlusses auf <u> </u> Monate 3-fach (§ 49 Abs. 2 Patentgesetz) (Max. 15 Mon. ab Anmelde- oder Prioritätstag)	
		Aktenzeichen der Hauptanmeldung (des Hauptpatents)
⑧	Erklärungen <input type="checkbox"/> Teilung/Ausscheidung aus der Patentanmeldung → <input type="checkbox"/> an Lizenzvergabe interessiert (unverbindlich) <input type="checkbox"/> mit vorzeitiger Offenlegung und damit freier Akteneinsicht einverstanden (§ 31 Abs. 2 Nr. Patentgesetz)	
		Aktenzeichen der Stammanmeldung
⑨	<input type="checkbox"/> inländische Priorität (Datum, Aktenzeichen der Voranmeldung) <input type="checkbox"/> ausländische Priorität (Datum, Aktenzeichen der Voranmeldung) } <u>bei Überlänge auf gesondertem Blatt - 2 fach</u>	
⑩	Gebühreuzahlung in Höhe von <u> 560,00 </u> DM <input type="checkbox"/> Scheck <input checked="" type="checkbox"/> Überweisung (nach Erhalt der Empfangsbescheinigung) <input type="checkbox"/> Gebührenmarken sind beigelegt (bitte nicht auf die Rückseite kleben, ggf. auf gesond. Blatt) Abbuchung von meinem/unserem Abbuchungskonto b.d. Dresdner Bank AG, München Nr:	

Diese Patentanmeldung ist an dem durch Perforierung angegebenen Tag beim Deutschen Patentamt eingegangen. Sie hat das mit "P" gekennzeichnete Aktenzeichen erhalten.

Dieses Aktenzeichen ist gemäß den Anmeldebestimmungen bei allen Eingaben anzugeben. Bei Zahlungen ist der Verwendungszweck hinzuzufügen.

Nur von der Annahmestelle auszufüllen:

☐ Für die obengenannte Anmeldung sind Gebührenmarken im Wert von _____ entrichtet.



Bitte beachten Sie die Hinweise auf der Rückseite der zurückbehaltenen Antragsdurchschrift

Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird.

Unter Läuterung versteht man in Bezug auf Glasschmelzen die Entfernung von Gasblasen aus der Schmelze. Um höchste Fremdgas- und Blasenfreiheit zu erzielen, bedarf es der gründlichen Durchmischung und Entgasung des geschmolzenen Gemenges.

Das Verhalten von Gasen bzw. von Blasen in einer Glasschmelze sowie deren Entfernung ist beispielsweise in "Glastechnische Fabrikationsfehler", herausgegeben von H. Jebesen-Marwedel und R. Brückner, 3. Auflage, 1980, Springer Verlag, auf den Seiten 195 ff. beschrieben.

Es sind allgemein zwei prinzipielle Läuterverfahren bekannt, die sich im wesentlichen durch die Art und Weise der Läutergaserzeugung unterscheiden.

Bei den physikalischen Läuterverfahren wird beispielsweise die Viskosität der Glasschmelze durch Temperaturerhöhung erniedrigt. Zur Erniedrigung der Viskosität werden daher während der Läuterung höhere Temperaturen der Glasschmelze eingestellt als im Einschmelz- und Abstehbereich. Je höher die Läutertemperatur gewählt werden kann, um so effektiver ist die Blasenentfernung aus der Schmelze. Dabei sollte die Viskosität der Schmelze möglichst unter 10^2 dPas liegen. Die maximal zulässige Läutertemperatur wird aber durch die Temperaturbeständigkeit des Wandmaterials des jeweils verwendeten Einschmelzaggregats begrenzt, und liegt bei Verwendung von Pt-Legierungen bei maximal 1600 °C und bei Feuerfeststeinen bei maximal 1650 °C bis 1700 °C.

Weitere physikalische Läuterverfahren zeichnen sich dadurch aus, daß die Glasschmelze in ihren Strömungen beeinflusst wird, daß mechanische Bewegungen der Schmelze durch Büllwern oder Gaseinblasen verursacht werden, daß durch Einwirkungen von Schall oder Ultraschall die Schmelze mechanisch erschüttert wird oder eine Blasenentfernung mittels Zentrifugieren erfolgt. Des weiteren findet die Anwendung von Vakuum (Vakuumläutern) oder Druck (Hochdruckläutern) Verwendung oder durch Aufrauung der Oberfläche wird eine verstärkte Blasenkeimbildung initiiert.

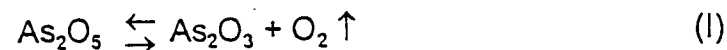
Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren angewendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß der Schmelze Verbindungen zugesetzt werden, die sich zersetzen und Gase abspalten, oder Verbindungen, die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben.

Zur ersten Gruppe der Verbindungen gehört beispielsweise Natriumsulfat, das zur Läuterung von Kalk-Natron-Gläsern eingesetzt wird. Die Abgabe von SO_2 und O_2 erfolgt dabei in einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1450°C mit einem Maximum bei 1380°C . Dieser Temperaturbereich entspricht in etwa dem Läuterbereich solcher Gläser.

Zu Verbindungen, die bei hohen Läutertemperaturen aufgrund ihres Dampfdruckes flüchtig sind und dadurch wirken, sind Halogenide zu zählen. So werden beispielsweise eine Reihe von Borosilicatgläsern mit NaCl geläutert.

Die letzte Gruppe von Stoffen schließlich umfaßt die sog. Redox-Läutermittel wie beispielsweise Arsenoxid und Antimonoxid. Dabei werden als Redox-Läutermittel polyvalente Ionen eingesetzt, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten können, welche in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht untereinander stehen, wobei bei hohen Temperaturen ein Gas, meist Sauerstoff, freigesetzt wird.

Das Redox-Gleichgewicht der in der Schmelze gelösten Substanz läßt sich am Beispiel des Arsenoxids durch die Gleichung (I)



darstellen.

Die Gleichgewichtskonstante K zu (I) kann wie in Gleichung (II) formuliert werden:

$$K(T) = \frac{a_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{As}_2\text{O}_5}} \quad (\text{II})$$

In dieser Gleichung bedeuten $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$ und $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$ die Aktivitäten des Arsentri- bzw. Arsenpentoxids und p_{O_2} die Fugazität des Sauerstoffs.

Die Gleichgewichtskonstante K ist stark temperaturabhängig, und über die Temperatur und die Aktivität der oxidischen Arsenverbindungen läßt sich eine definierte Sauerstoffugazität pO_2 einstellen.

Bei der chemischen Läuterung kann man im wesentlichen drei Läutereffekte unterscheiden:

- 1) einen primären Läutereffekt, bei dem in die Blasen, die bei der Zersetzung des Gemenges entstehen, beispielsweise CO_2 -, N_2 -, H_2O -, NO -, NO_2 -Blasen, die Gase eindiffundieren, die bei Zersetzung der zugegebenen Läutermittel entstehen, z. B. Sauerstoff aus Redox-Läutermitteln;
- 2) einen sekundären Läutereffekt, bei dem eine Entgasung der Glasschmelze erfolgt, in dem es zur spontanen Bildung von Gasblasen durch die zugegebenen Läutermittel kommt, z. b. O_2 -Blasen aus Redox-Läutermitteln. In diese Läuterblasen können Fremdgase wie CO_2 , H_2O , N_2 , NO , NO_2 eindiffundieren, selbst wenn ihr Partialdruck unter 10^5 Pa liegt und
- 3) einen sog. Resorptionseffekt, bei dem sich nach 1) oder 2) entstandene, bei einer Temperaturerniedrigung noch in der Schmelze befindliche aufgeblähte Blasen von zum Beispiel Sauerstoff auflösen, beispielsweise beim Redox-Gleichgewicht (I) durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Edukts.

Für hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb $1700^\circ C$ aufweisen, sind die bekannten Läutermittel, wie Na_2SO_4 , $NaCl$, As_2O_5 oder Sb_2O_5 , ineffektiv. Die Freisetzung der Läutergase erfolgt bereits beim Einschmelzen, die Läutergase stehen für den sekundären Läutereffekt nicht mehr zur Verfügung. Es findet nur der primäre Läutereffekt statt. Übliche Redox-Läutermittel wie As_2O_5 oder Sb_2O_5 zeigen eine effektive Läutersauerstoffabgabe zwischen $1150^\circ C$ und $1500^\circ C$ mit einem Maximum bei $1220^\circ C$ bis $1250^\circ C$, wobei die jeweilige Sauerstoffabgabe außer von der Läutertemperatur im wesentlichen von der Glaszusammensetzung und von der Läutermittelzusammensetzung (ein oder mehrere Läutermittel) abhängt. Es müssen, besonders für hochschmelzende Gläser, größere Mengen an Läutermittel als eigentlich notwendig eingesetzt werden, um überhaupt einen Läutereffekt zu erzielen. Die hohen Mengen an Läutermittel sind besonders bei Arsen- und Antimonoxid nachteilig, da sie stark toxisch und teuer sind. Zudem kann eine Zugabe von Läutermitteln die Eigenschaften des Glases unvorteilhaft beeinflussen sowie die Herstellungskosten - da es sich um in der Regel teure Verbindungen handelt - erhöhen. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Zinn-

floatbad können Arsen- und Antimonoxid beim Floatprozeß nicht eingesetzt werden. Dadurch, daß hochschmelzende Gläser die für die Läuterung vorteilhafte Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb konventionell zugänglicher Temperaturen erreichen, gestaltet sich deren Läuterung schwierig bzw. ist eine effektive Läuterung überhaupt nicht möglich.

In einer Reihe von Patenten wird versucht, für hochschmelzende Gläser SnO_2 als Läutermittel einzusetzen, dessen Maximum der Läutergasabgabe bei höheren Temperaturen liegt.

So ist beispielsweise aus der DE 196 03 698 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-% SnO_2 als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei die Läuterung der Glasschmelze bei 1600 °C durchgeführt wird.

Die Verwendung von 0,02 bis 1,0 Mol.% SnO_2 und von 0,02 bis 0,5 Mol.% CeO_2 als Läutermittel zur Läuterung von chemisch vorspannbaren Aluminosilicatgläsern ist aus der DE 196 16 633 C1 bekannt. Die Läuterung wird bei 1580 °C in einem Pt-Tiegel durchgeführt.

Ebenfalls ist aus der DE 197 17 344 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-% SnO_2 , bevorzugt zusammen mit Nitraten, als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei eine Läutertemperatur von 1620 °C in einem Quarztiegel eingestellt wird.

In der DE 197 39 912 C2 wird die Verwendung von 0,2 bis 1 Gew.-% SnO_2 und 0,1 bis 0,5 Gew.-% CeO_2 u.a. als Läutermittel genannt, wobei auf die außergewöhnlich gute Läuterwirkung bei einer Kombination beider Läutermittel hingewiesen wird. Das beanspruchte Aluminoborosilicatglas wird bei einer Temperatur von 1620 °C in einem Tiegel aus SiO_2 -Keramik geläutert.

Das Maximum des Läutergasabgabe von SnO_2 liegt im oberen Bereich der konventionell erreichbaren Schmelztemperatur. Daher wird in all diesen Beispielen versucht, durch zumeist hohe Dosierung der Läutermittel eine Läuterung hochschmelzender Gläser zu erreichen, was sich oftmals negativ auf die Produkteigenschaften, wie im Fall von SnO_2 auf die Kristallisationsstabilität, oder im Fall von färbenden Oxiden wie CeO_2 auf den Farbort des Produkts auswirkt. Bei hochschmelzenden Gläsern liegt die Einschmelztemperatur im

maximal zulässigen Temperaturbereich für die Wannen aus keramischen Feuerfest-Material oder Platin.

Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird der für die Läuterung günstige Viskositätsbereich von $< 10^2$ dPas erst oberhalb von 1700 °C erreicht, also in einem Temperaturbereich, der mit konventionellen Schmelztechnologien und Läuterverfahren nicht zugänglich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen zu finden, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, das es gestattet das Läuterpotential bekannter Läutermittel voll auszuschöpfen, das die Anwendung neuer Läutermittel ermöglicht, das die Läuterung hochschmelzender Gläser, insbesondere die Läuterung von Gläsern deren Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb 1700 °C erreicht wird, verbessert bzw. ermöglicht, das die Reboilneigung verringert, das auf toxische Läutermittel verzichtet oder deren Anwendung wesentlich reduziert und das eine niedrigere Dosierung der Läutermittel (bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Läuterung) ermöglicht. Die Läutergasabgabe durch Läutermittel soll in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem die Viskosität der Glasschmelze so niedrig ist, daß ein rascher Aufstieg der Blasen zur Oberfläche der Schmelze möglich ist.

Des weiteren soll das Verfahren eine, im Vergleich zum Stand der Technik, wesentliche Verkürzung der Läuterzeit und/oder wesentlich kleinere Läutervolumen ermöglichen.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, bereitgestellt wird, bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C und bevorzugt oberhalb 1650 °C erfolgt.

Vorteilhafte Verfahrensmodifikationen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Läuterverfahrens bestehen im wesentlichen darin, daß im Gegensatz zum Stand der Technik das Läuterpotential bekannter Läutermittel voll ausgeschöpft wird. Unter Verwendung üblicher Mengen an bekannten Läutermitteln wird eine verbesserte und somit effektivere

Läuterung erzielt oder aber bei Verwendung von geringeren als den üblichen Mengen an bekannten Läutermitteln wird durch die höhere Läutertemperatur eine genau so gute Läuterung wie bisher erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es auch, für hochschmelzende Gläser eine sekundäre Läuterung durchzuführen. Dadurch, daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt, werden erstmals in diesem Temperaturbereich spontane Läutergasblasen erzeugt. Der Temperaturbereich der Läutergasblasenbildung liegt über dem Temperaturbereich für das Einschmelzen des Glases. In die Läutergasblasen können die in der Glasschmelze nach dem Einschmelzen Verbliebenen Restgase, wie z. B. CO₂, NO₂, SO₂, H₂O, eindiffundieren, auch wenn deren Partialdruck bereits unter 10⁵ Pa liegt. Die Verminderung des Partialdruckes der Restgase führt zu einer deutlichen Reduktion der Reboilgefahr der Glasschmelze. Auf bislang übliche toxische Läutermittel wie As₂O₅ und Sb₂O₅ kann gänzlich verzichtet bzw. deren Menge deutlich reduziert werden. Generell können die Läutermittel wesentlich geringer dosiert werden und das bei gleichbleibender oder gar verbesserter Läuterung der Glasschmelze. Außerdem wird eine deutliche Reduzierung der Läuterzeit erreicht und das Läutervolumen kann erheblich reduziert werden.

In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Glasschmelze zur Läuterung auf eine Temperatur zwischen 1700 °C und 2400 °C aufgeheizt, wobei das Maximum der Läutergaserzeugung durch die Läutermittel oberhalb 1600 °C und bevorzugt oberhalb 1700 °C erfolgt.

Neben der vorteilhaften chemischen Läuterung spielt die aufgrund der hohen Temperaturen verbesserte physikalische Läuterung eine große Rolle. Bei den hohen Temperaturen sinkt die Viskosität der Schmelze, womit die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit wesentlich erhöht wird. So ist die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit in einer 2400 °C heißen Glasschmelze etwa 100 mal größer als in einer entsprechenden 1600 °C heißen Schmelze. D. h. bei einer 100 mal höheren Aufstiegsgeschwindigkeit kann die Aufenthaltszeit der Glasschmelze (Läuterzeit) um den Faktor 100 reduziert werden.

Außerdem ist die Diffusion der in der Schmelze gelösten Fremdgase (CO₂, N₂...) bei hohen Temperaturen höher als bei konventionellen Temperaturen. Damit läuft die Entgasung schneller ab. Die Gase diffundieren schneller in

Läuterblasen. Weiterhin treten bei den hohen Temperaturen der Glasschmelze starke Konvektionen auf, die dafür sorgen, daß jedes Volumenelement der Glasschmelze in regelmäßigen Zeitabständen in den oberflächennahen Bereich der Glasschmelze gelangt, wo aufgrund der Auftriebskräfte die Blasen ausgetrieben werden. Die Konvektion bewirkt zudem, daß jedes Volumenelement der Schmelze durch die heißesten Bereiche des Läuteraggregats transportiert wird und damit die Läutermittel ihr volles Potential entfalten können.

Die Überlagerung aller Effekte, chemische Läuterung, Aufblähen der Blasen aufgrund der hohen Temperatur, starke Konvektion und hohe Aufstiegs- geschwindigkeit der Blasen aufgrund der niedrigen Viskosität bewirken eine schnelle und effektive Läuterung der Glasschmelze.

So beträgt beispielsweise die typische Läuterzeit für eine 50 cm tiefe und 1600 °C heiße Glasschmelze in einem 50 l Schmelzaggregat einen Tag, um Blasen mit einem Radius kleiner als 0,3 mm aufgrund des Auftriebs auszuläutern. Bei einer Läutertemperatur von 2400 °C ergibt sich hingegen eine Läuterzeit von 5 Minuten ohne Berücksichtigung der Konvektion und von 2 Minuten unter Berücksichtigung der Konvektion.

Bevorzugt wird dabei die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner als 10^3 dPas und besonders bevorzugt auf einen Wert kleiner als 10^2 dPas eingestellt. Es zeigte sich, daß der leichtere Blasenanstieg aufgrund der niedrigeren Viskosität zwar wie erwartet einen positiven Einfluß auf die Läuterung hat, dieser Effekt aber nicht ausreicht um auf den Einsatz von Läutermitteln zu verzichten. Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird eine Viskosität kleiner als 10^2 dPas oberhalb 1650 °C, oftmals oberhalb 1700 °C, erreicht, so daß diese Gläser erstmals einer effektiven, d.h. verbesserten und zeitsparenden Läuterung unterzogen werden können.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Verfahren so geführt wird, daß die Glasschmelze auf die Temperatur eingestellt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, d.h. das mit einem Mindesteinsatz von Läutermittel ein Maximum an Läutergas erzeugt und abgegeben wird, und somit zur Läuterung der Glasschmelze beiträgt.

Um das erfindungsgemäße Läuterverfahren möglichst vorteilhaft zu führen, ist es zweckmäßig, wenn als Läutermittel Redox-Verbindungen zugegeben werden, insbesondere Redox-Oxide wie SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 ,

MoO₃, WO₃, Bi₂O₅, PrO₂, Sm₂O₃, Nb₂O₅, Eu₂O₃, TbO₂ und/oder Yb₂O₃. Prinzipiell eignen sich alle Redox-Verbindungen deren Maxima der Läutergasabgabe oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C liegen.

Interessant für die Redox-Läuterung sind auch einige Seltene-Erden-Oxide, deren Maximum der Läutergasabgabe ebenfalls über 1600°C liegt.

Dabei konnte gezeigt werden, daß bei bekannten Läutermitteln wie SnO₂ und CeO₂ bei Temperaturen oberhalb von 1500 °C das Maximum der Läutergasabgabe erfolgt, und daß überraschenderweise Redox-Oxide wie Fe₂O₃, ZnO, TiO₂, V₂O₅, MoO₃, WO₃, Bi₂O₅, PrO₂, Sm₂O₃, Nb₂O₅, Eu₂O₃, TbO₂ und/oder Yb₂O₃ ebenfalls effektiv als Läutermittel einsetzbar sind, wobei deren Maxima der Läutersauerstoffabgabe ebenfalls oberhalb 1500 °C erfolgt.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele solcher Redox-Verbindungen aufgeführt sowie der Temperaturbereich, in dem die Sauerstoffabgabe erfolgt. Die Temperaturen der Sauerstoffabgabe der Redox-Verbindungen hängen auch von der Glaszusammensetzung ab.

Tabelle 1:
Redox-Reaktionen und Temperaturbereich maximaler Sauerstoffabgabe:

Redox-Reaktion:	O ₂ -Abgabe:
$2 \text{ CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	1500 – 1700 °C
$\text{SnO}_2 \rightleftharpoons \text{SnO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	1600 – 1900 °C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{ FeO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	1800 – 2000 °C
$\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	1800 – 1900 °C
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	1900 – 2100 °C
$2 \text{ TiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	2000 – 2200 °C
$\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_3 + \text{ O}_2$	2200 – 2400 °C
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{ Bi} + \frac{3}{2} \text{ O}_2$	1700 – 1800 °C

Die in Tabelle 1 aufgezeigten Temperaturbereiche wurden an Alumosilicatgläsern ermittelt.

Die Erfindung ist nicht auf diese Redox-Verbindungen bzw. auf polyvalente Redox-Verbindungen beschränkt. Es kommen für die Redox-Läuterung auch Verbindungen in Frage, die bei Temperaturen zwischen 1600°C und 2400°C Sauerstoff abgeben und in die metallische Form übergehen, wie z.B. ZnO, SnO, Sb₂O₃, As₂O₃ und Bi₂O₃.

Welche Redox-Verbindung als Läutermittel eingesetzt wird, hängt von den sonstigen Anforderungen an das Glas ab.

Viele der Redox-Verbindungen färben das Glas ein. Hier wirkt sich positiv aus, daß nach dem beanspruchten Verfahren bereits geringe Mengen an Läutermittel, zum Teil < 0,2 Gew%, die Läuterung deutlich verbessern.

Neben der Farbwirkung sind die Seltene-Erden-Oxide zum Teil sehr teuer und kommen nur in Ausnahmefällen in Frage.

Durch die Vielzahl der einsatzfähigen Redox-Verbindungen kann mit Hilfe des beanspruchten Verfahrens in vielen Fällen auf den Einsatz der toxischen antimon- und/oder arsenhaltigen Läutermittel ganz verzichtet werden.

Neben dem Redox-Läutermittel können auch anorganische Salze als Läutermittel für die Hochtemperaturläuterung eingesetzt werden, die oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C einen Dampfdruck von größer 10⁵ Pa besitzen. Bevorzugt werden dabei als anorganische Salze Halogenide als Läutermittel dem Gemenge zugegeben.

Wie bereits beschrieben, beruht die Läuterwirkung der Halogenide darin, daß sie in den gasförmigen Zustand übergehen. Chloride, deren Maximum der Läutergasabgabe über 1500°C, insbesondere oberhalb 1600 °C liegt, sind z.B. KCl, CaCl₂, BaCl₂, LaCl₃, CeCl₃, YbCl₂, ErCl₃ und PrCl₃. Neben den Chloriden besitzen insbesondere viele Fluoride einen Dampfdruck von > 10⁵ Pa oberhalb 1500°C, wie z.B. LiF, NaF, KF, ZnF₂, MgF₂, BaF₂, CeF₂ oder eine Reihe von Seltene-Erden-Fluoride.

Auch eine Reihe von Bromiden besitzt einen Dampfdruck von > 10⁵ Pa oberhalb von 1500°C und kann prinzipiell als Läutermittel erfindungsgemäß eingesetzt werden. Soweit möglich sollte jedoch deren Einsatz vermieden werden, aus gesundheitlichen Gründen.

Bei der Halogenid-Läuterung ist darauf zu achten, daß jeweils das Halogenid mit dem niedrigsten Dampfdruck sich zuerst bildet und verdampft, unabhängig

davon, in welcher Verbindung das Halogenid dem Gemenge zugegeben wurde. Enthält das Glas z.B. Lithiumoxid und wird KCl als Läutermittel zugegeben, dann verdampft LiCl bei etwa 1350°C und nicht das KCl bei über 1500°C. Das Chlor kann auch als HCl aus der Glasschmelze entweichen.

Die oben genannte Halogenid-Läutermittel können ihre Läuterwirkung oberhalb 1500°C nur dann entfalten, wenn das Glas keine Komponenten enthält, die Halogenide mit einer niedrigeren Verdampfungstemperatur bilden können.

Die Läuterwirkung der Halogenide hängt auch davon ab, wie hoch die Löslichkeit der Halogenide im Glas ist.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C, unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer 10^5 Pa besitzen. Bevorzugt kommen dabei die anorganischen Salze zum Einsatz, die Oxo-Anionen, insbesondere Sulfate enthalten. So erreicht reines Na_2SO_4 einen Gasdruck von größer 10^5 Pa bei etwa 1850 °C. Bei den Sulfaten findet eine Zersetzung unter Bildung von SO_2 und O_2 statt.

Bevorzugte Sulfate mit Zersetzungstemperaturen über 1500 °C sind z.B. K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 und $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Das Verfahren ist nicht auf die aufgeführten Sulfate beschränkt. Eine effektive Läuterwirkung kann auch bei der Sulfat-Läuterung nur erreicht werden, wenn die Löslichkeit der Sulfate in dem zu läuternden Glas ausreichend hoch ist.

Besonders bei Alumosilicatgläsern ist die Löslichkeit der Sulfate relativ gering, so daß die Sulfate oft nur in Kombination mit anderen Läutermitteln eingesetzt werden können.

Die Läutergasabgabe wird bevorzugt durch ein Läutermittel oder durch die Kombination mehrerer Läutermittel eingestellt.

Bevorzugt werden nichttoxische Läutermittel zugegeben.

In einer weiteren, bevorzugten Verfahrensführung wird die Läuterung durch eingangs erwähnte physikalische Läutermethoden unterstützt.

Die Glasschmelze wird bevorzugt in einem zwangsgekühlten Tiegel oder in einer zwangsgekühlten Wanne erhitzt. Besonders bevorzugt wird die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Skultiegel mittels Hochfrequenz erhitzt.

Besonders hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb 1650 °C ausweisen, werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens effektiv geläutert.

Die notwendige Läutermittelmenge liegt im Bereich 0,01 bis 3 Gew.-% und ist somit von der Läutertemperatur sowie der Läuterzeit abhängig. Je nach geforderter Läutertemperatur kann man aus Tabelle 1 das optimale Redox-Läutermittel oder eine Kombination von optimalen Redox-Läutermitteln auswählen. Umgekehrt bietet Tabelle 1 einen Anhaltspunkt, um die Läutertemperatur, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, zu bestimmen. Für jede Glasschmelze kann dann für ein bestimmtes Läutermittel bzw. für mehrere bestimmte Läutermittel die optimale Läutertemperatur leicht experimentell ermittelt werden. Dabei spielt bei der Auswahl der Läutermittel die Viskosität der Schmelze eine wichtige Rolle. Zur effektiven Läuterung sollte die Viskosität kleiner als 10^3 dPas und bevorzugt kleiner als 10^2 dPas sein. Je niedriger die Viskosität um so günstiger ist dies für die Läuterung. Als begrenzender Faktor der Optimierung sind die Energiekosten für die Beheizung des Hochtemperaturläuterteils zu sehen, die mit steigender Läutertemperatur aufgrund der steigenden Energieverluste über die Wandung des Schmelzaggats ansteigen.

Der Energieverlust bei den hohen Schmelztemperaturen kann dadurch klein gehalten werden, daß der benötigte Läuertiegel auf Grund der hohen Läutergeschwindigkeit klein dimensioniert werden kann.

Bei Gläsern mit leicht flüchtigen Bestandteilen muß darauf geachtet werden, daß mit zunehmender Läutertemperatur die Verdampfung dieser leicht flüchtiger Komponenten zunimmt.

Die folgenden Abbildungen und Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Es zeigen:

Fig. 1: die Blasenzahl pro 100 cm³ Alumosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur

Fig. 2: die Blasenzahl pro 100 cm³ Alumosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur, wobei das Alumosilicatglas erfindungsgemäß geläutert wurde.

Für ein Alumosilicatglas der Zusammensetzung (in Gew.-%):

Li₂O: 3,75; Na₂O: 0,50; MgO: 0,50; Al₂O₃: 22,0; SiO₂: 65,0; TiO₂: 2,5; V₂O₃: 0,3; ZnO: 1,75; ZrO₂: 1,7; BaO: 2,0

wurde eine optimale Läuterungstemperatur von 2300 °C gefunden (Fig1.). Durch die Zugabe von nur 0,09 Gew.-% SnO₂ konnte die optimale Läutertemperatur auf 2000 °C abgesenkt werden (Fig. 2).

Bei Borosilicatgläsern (Schott Glas 8412) wurden sehr gute Blasenqualitäten bei Läutertemperaturen im Bereich um 1900 °C in Verbindung mit geringen Mengen an Eisenoxid und Sulfat als Läutermittel erhalten. Die erreichte Blasenqualität ist besser (ca. Faktor 4) als im Referenzversuch mit Arsenoxid als Läutermittel und klassischen Läutertemperaturen von 1600 °C.

In Kalk-Natron-Glas (Fernsehschirmglas) konnten sehr gute Ergebnisse bezüglich der Blasenzahl mit CeO₂, ZnO, TiO₂ und Temperaturen um 1800 °C bis 2000 °C erreicht werden. Die hier erreichte Blasenqualität ist deutlich besser als eine Antimonoxidläuterung bei konventionellen Temperaturen.

Die notwendigen Läuterzeiten liegen bei allen drei Beispielen für das Hochtemperaturverfahren im Bereich von 30 Minuten. Dies sind deutlich kürzere Läuterzeiten als bei der Verwendung der toxischen Läutermittel Arsen- oder Antimonoxid und konventionellen Läutertemperaturen von etwa 1600 °C. Hier wurde in Tiegelversuchen ermittelt, daß zur Erreichung vergleichbarer Blasen Zahlen wie bei der Hochtemperaturläuterung beim konventionellen Schmelzen mit Arsen- oder Antimonoxid. Läuterzeiten von mindestens 3 Stunden notwendig sind. Die kürzeren Läuterzeiten der Hochtemperaturversuche sind auf die höheren Läutertemperaturen zurückzuführen. Je höher die Temperatur der Redoxreaktion, um so schneller ist die Blasenbildung und das Blasenwachstum aufgrund der mit zunehmender Temperaturen steigenden Diffusionskoeffizienten und um so schneller ist der Blasenanstieg aufgrund der niedrigeren Viskosität der Schmelze..

Läutermittel wie CeO_2 oder SnO_2 zeigen in Tiegelversuchen bei höheren Temperaturen eine wesentlich effektivere läuternde Wirkung als bei konventionell zugänglichen Temperaturen. Bei Cer- und Zinnoxid ist dies dadurch zu erklären, daß diese Oxide zwar im Bereich um $1500\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$ bereits erste Sauerstoffabgaben aufweisen, eine signifikante Verschiebung des Gleichgewichts in die reduzierte Form tritt allerdings, wie sich in vorliegender Erfindung herausstellte, erst oberhalb konventionell erreichbarer Temperaturen auf. Bei Sulfat ergaben Versuche, daß die Zersetzung mit zunehmender Läutertemperatur bis $2400\text{ }^\circ\text{C}$ stetig ansteigt, was sich in einer Abnahme des Restsulfatgehaltes äußert. Die läuternde Wirkung des Sulfat wird um so besser, je höher die Läutertemperatur ist. Außerdem ist die Reboil-Anfälligkeit eines bei hohen Temperaturen sulfatgeläuterten Glases signifikant reduziert, da der Restsulfatgehalt kleiner ist.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren erforderlichen hohen Temperaturen können beispielsweise durch die induktive Einkopplung eines elektromagnetischen Feldes mit Frequenzen, vorzugsweise im Bereich von 10 kHz bis 5 MHz (Hochfrequenzschmelzen) erreicht wurden. Das elektromagnetische Feld erzeugt in der, in der Regel vorerhitzten, elektrisch leitfähigen Glasschmelze Wechselströme, die aufgrund der Joule'schen Wärme zu einem direkten Aufheizen der Schmelzen auf die genannten Temperaturen führt. Vorzugsweise besitzen die so erhitzten Glasschmelzen eine elektrische Leitfähigkeit von $> 0,01\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei etwa $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Da bei diesem Verfahren der Energieantrag direkt in die Schmelze erfolgt, ist es möglich den Wandbereich des Schmelzaggregates zu kühlen. Dies kann durch freie Abstrahlung, Luftkühlung oder Wasserkühlung erfolgen. Bewährt als langzeitstabiles Läuteraggregat haben sich sogenannte Skultiegel aus wassergekühlten Kupferrohren wie sie z.B. für die Kristallzüchtung in der DE 33 16 546 C1 beschrieben werden. Die metallischen Wände sind dabei durch Schlitzung so konzeptioniert, daß sie für Hochfrequenzstrahlung transparent sind. Durch die Wasserkühlung im Wandbereich der Schmelze bildet sich eine Schicht aus arteigenem Material in der die Schmelze eingebettet ist. Damit sind Schmelztemperaturen bis $3000\text{ }^\circ\text{C}$ erreichbar. Die Begrenzung ist im wesentlichen nur durch die maximal verfügbare Leistung des Hochfrequenzgenerators sowie die maximal über das Kühlwasser abführbare Leistung gegeben. Das solche Aggregate zur Läuterung von Glas eingesetzt werden können, wird in den Schriften EP 0 176 897 B1, US 4, 780, 121, EP 0 462 028 A1 und WO 92/15531 A1 beschrieben. Dabei werden konventionell erreichbare Läutertemperaturen bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben während in der EP 0 462 028 A1 auch auf die Vorteile hoher Schmelztempe-

raturen über 2000 °C und der damit verbesserten physikalischen Läuterung hingewiesen wird.

PATENTANSPRÜCHE

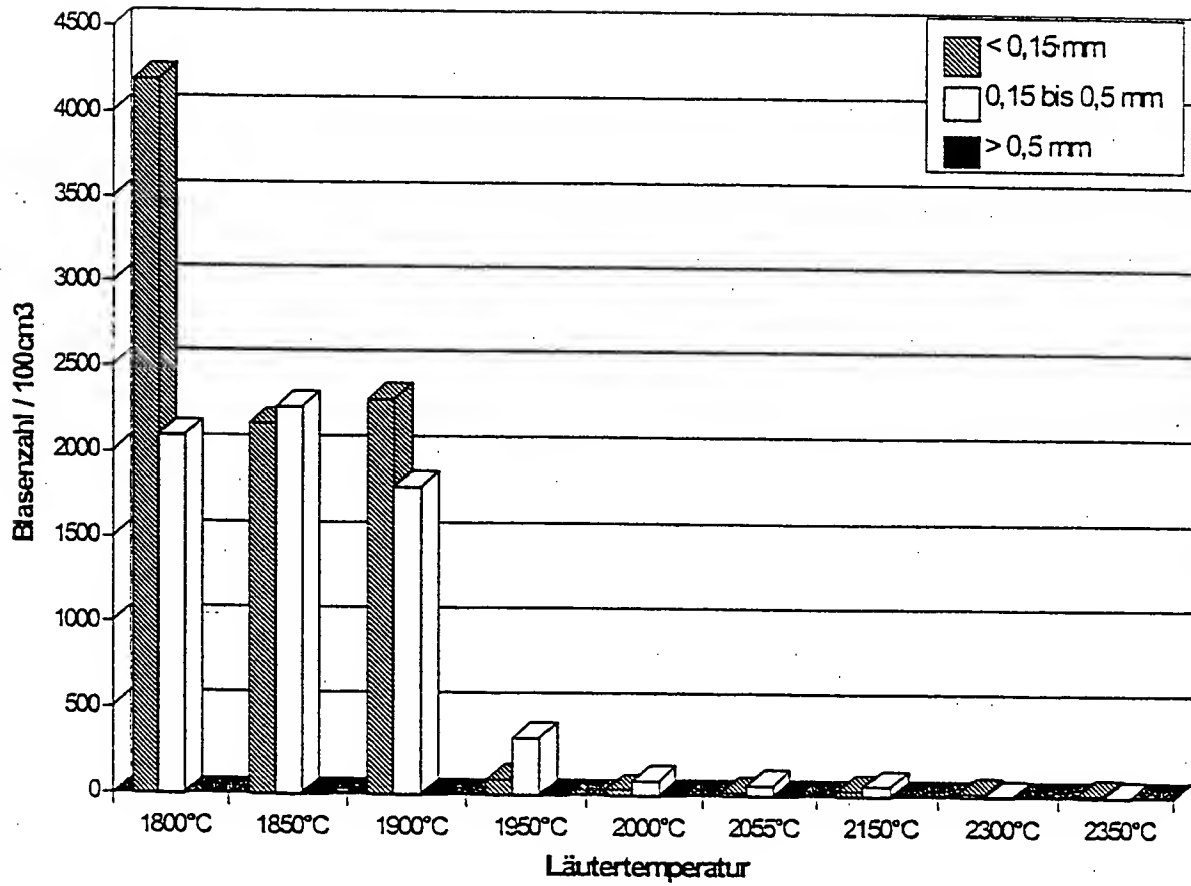
1. Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1700 °C und 2400 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1600 °C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner 10^3 dPas eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Viskosität der Glaschmelze auf einen Wert kleiner als 10^2 dPas eingestellt wird
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasschmelze auf die Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Läutermittel Redox-Verbindungen, insbesondere Redox-Oxide wie SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_5 , PrO_2 , Sm_2O_3 , Nb_2O_5 , Eu_2O_3 , TbO_2 und/oder Yb_2O_3 zugegeben werden.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Läutermittel Metalloxide zugegeben werden, die beim Läutervorgang Sauerstoff abgeben und in den metallischen Zustand übergehen.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Läutermittel Metalloxide wie ZnO , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 und/oder SnO zugegeben werden.
9. Verfahren nach wenigstens einen der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die oberhalb 1500°C , insbesondere oberhalb 1600°C einen Dampfdruck von größer 10^5 Pa besitzen.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß als anorganischen Salze Halogenide zugegeben werden, insbesondere Chloride wie KCl , CaCl_2 , BaCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 , YbCl_2 , ErCl_3 , PrCl_3 oder Fluoride wie LiF , NaF , KF , ZnF_2 , MgF_2 , BaF_2 , CeF_3 oder Seltene-Erden-Fluoride.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500°C , insbesondere oberhalb 1600°C unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer 10^5 Pa besitzen.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß als anorganischen Salze Verbindungen, die Oxo-Anionen enthalten, zugegeben werden, insbesondere Sulfate wie K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.
13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Läutergasabgabe durch ein oder mehrere Läutermittel eingestellt wird.

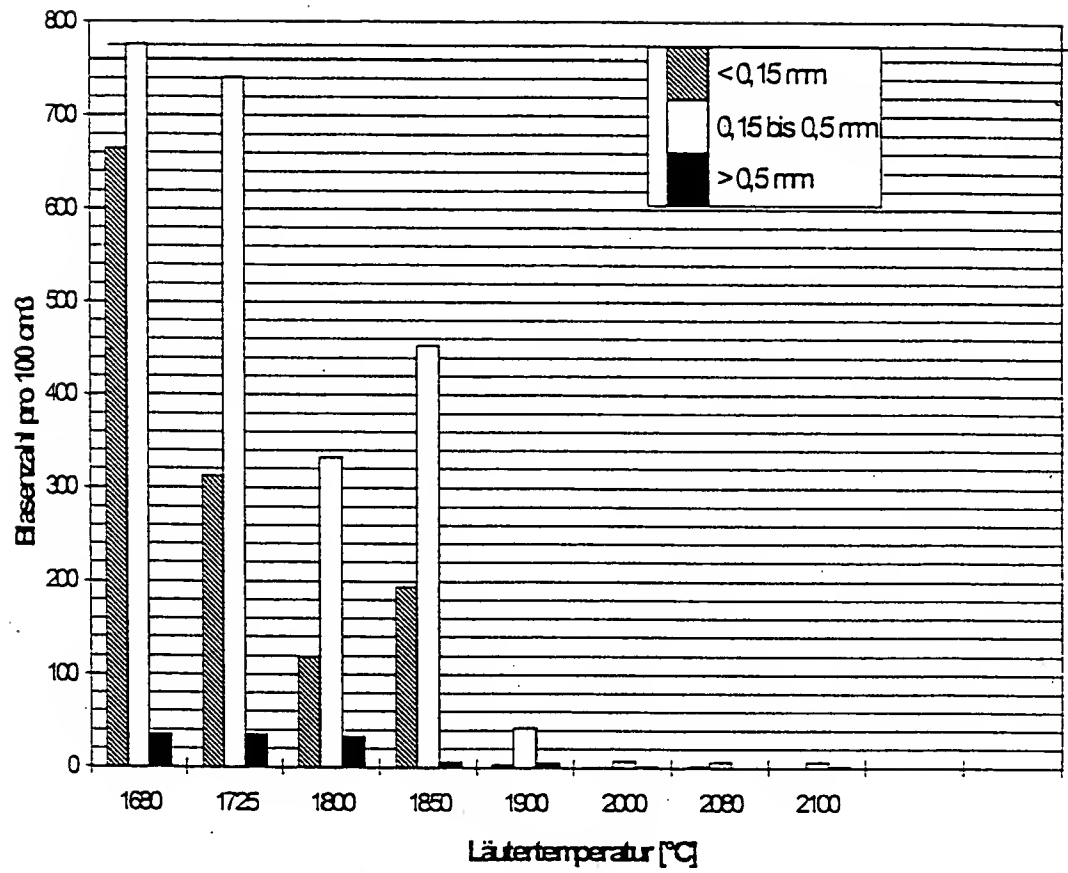
14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß nichttoxische Läutermittel zugegeben werden.
15. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Läuterung durch physikalische Läutermethoden unterstützt wird.
16. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Tiegel oder einer zwangsgekühlten Wanne erhitzt wird.
17. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Skultiegel mittels Hochfrequenz erhitzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen beschrieben, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird und bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt.



Figur 1



Figur 2